

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-179508

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 06-335913

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 22.12.1994

(72)Inventor : YAMACHIKA MIKIO
IKEZAKI HIROTSUGU
OTA TOSHIYUKI
TSUJI AKIRA

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form rectangular patterns with high resolution and to improve sensitivity, developability, resolution, etc., by incorporating an alkali-soluble resin, radiation sensitive acid generating agent, crosslinking agent and basic compd. which are respectively specific into the above compsn.

CONSTITUTION: This radiation sensitive resin compsn. contains the alkali-soluble resin, the radiation sensitive acid generating agent consisting of at least one kind selected from a bis-sulfonyl diazo methane compd. and imide sulfonate compd., the crosslinking agent consisting of an alkoxymethylated urea compd. and the basic compd. consisting of a trialkyl amine. This alkali-soluble resin is a resin which has a functional group, for example, acidic functional group, exhibiting affinity with an alkaline developer, and is soluble in this alkaline developer. The radiation sensitive acid generating agent is a compd. which generates an acid by sensitizing the radiation to be cast after the formation of the resist film. The crosslinking agent is a compd. capable of crosslinking the alkali-soluble resin in the presence of the acid generated by the irradiation with, for example, radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3422111

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A) The radiation-sensitive resin constituent characterized by coming to contain the basic compound which consists of the radiation-sensitive acid generator which consists of at least one sort chosen from alkali fusibility resin, B bis-sulfonyl diazomethane compound, and an imide sulfonate compound, a cross linking agent which consists of a C alkoxy methylation urea compound, and D alkylamine.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a radiation-sensitive resin constituent. It is related with a radiation-sensitive resin constituent useful as a suitable resist for the micro-machining using the radiation like ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, or a charged-particle line especially in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit, in order to obtain the higher degree of integration of an integrated circuit, detailed-ization of the processing size in lithography is progressing, and the technique in which micro processing 0.5 micrometers or less can be performed stably is needed in recent years. Therefore, also in the resist used, it is required to form a pattern 0.5 micrometers or less with a sufficient precision. So, the lithography technique using a radiation with more short wavelength is examined. As such a radiation, the ultraviolet rays represented by i line (365nm), the far ultraviolet rays represented by the KrF excimer laser (248nm), the X-ray represented by the synchrotron radiation line, the charged-particle line represented by the electron ray can be mentioned, and the resist corresponding to these radiations is proposed variously in recent years. Among those, it is the resist from which being observed especially starts the reaction from which the solubility over a developer is changed by the catalysis of the acid generated by the exposure of a radiation, and this kind of resist is usually called the "chemistry magnification mold resist." When actually using these resists for the manufacture process of an integrated circuit, the resist solution which usually dissolved in the solvent the component which constitutes "resists", such as a radiation-sensitive component and a coat plasticity resinous principle, is prepared, it applies on the substrate with which processing is presented, and a resist coat is made to form. Subsequently, although the pattern which fitted micro processing by irradiating a radiation at the resist coat concerned is formed, the configuration of the pattern in this case has effect important for the precision of micro processing, and is made desirable [a rectangular configuration]. However, the conventional chemistry magnification mold negative resist has the low transmission to the radiation of a resist coat, and it is difficult for the resist pattern which a radiation is not fully irradiated to a resist lower limit when a radiation is irradiated at a resist coat, consequently side etching of a resist pattern may produce at the time of development to become inverse tapered shape-like, and to obtain the rectangular pattern called for. Still such a phenomenon becomes the factor which the fall of the resolution of a pattern is caused [factor] and generates meandering of a pattern, and is not desirable.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer a new radiation-sensitive resin constituent, its permission width of face to the amount of radiation irradiation of a resist coat is large, can form a rectangular pattern with high resolution, and is to offer a radiation-sensitive resin constituent suitable as chemistry magnification mold negative resist excellent in sensibility, development nature, resolution, etc. Other purposes of this invention control effectively the side etching phenomenon of the resist pattern at the time of

development, and meandering, and are to offer a radiation-sensitive resin constituent suitable as chemistry magnification mold negative resist which may be effectively used also to the radiation irradiation of the wavelength below far ultraviolet rays. The purpose and effectiveness of further others of this invention will become whether to be ** from the following explanation.

[0004]

[Means for Solving the Problem] It is attained by the radiation-sensitive resin constituent (henceforth a "resist constituent") characterized by the above-mentioned purpose and effectiveness of this invention coming to contain A alkali fusibility resin, B radiation-sensitive acid generator, C cross linking agent, and D basicity compound according to this invention.

[0005] Furthermore, the above-mentioned purpose and effectiveness of this invention are attained by the radiation-sensitive resin constituent containing the radiation-sensitive acid generator which a radiation-sensitive acid generator turns into from at least one sort chosen from a bis-sulfonyl diazomethane compound and an imide sulfonate compound.

[0006] Furthermore, the above-mentioned purpose and effectiveness of this invention are attained by the radiation-sensitive resin constituent with which a cross linking agent comes to contain the cross linking agent which consists of an alkoxy methylation urea compound.

[0007] Moreover, the above-mentioned purpose and effectiveness of this invention are attained by the radiation-sensitive resin constituent which comes to contain the basic compound with which a basic compound consists of alkylamine. Hereafter, each component which constitutes this resist constituent is explained.

[0008] The alkali fusibility resin used in an alkali fusibility resin resist constituent has acid functional groups, such as the functional group which shows an alkali developer and compatibility, for example, a phenolic hydroxyl group, and a carboxyl group, and is resin meltable to an alkali developer. As such alkali fusibility resin, the addition polymerization system resin (only henceforth "addition polymerization system resin") which is represented by polyhydroxy styrene, the Pori (meta) acrylic acid, etc., with which the polymerization nature double bond of at least one sort of monomers (henceforth "a monomer (a)") which have an acid functional group cleft and which has a unit repeatedly can be mentioned.

[0009] The addition polymerization system resin with which at least one sort of polymerization nature double bonds of the monomer (a) which has acid functional groups, such as phenolic hydroxyl groups, such as hydroxystyrene, hydroxy- α methyl styrene, a vinyl benzoic acid, carboxy methyl styrene, carboxy methoxy styrene, an acrylic acid (meta), a crotonic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, mesaconic acid, and a cinnamic acid, and a carboxyl group, for example cleft as addition polymerization system resin and which has a unit repeatedly is desirable. As a concrete example of such a monomer (a) For example, (i) o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, p-hydroxystyrene, 3-chloro-4-hydroxystyrene, 4-chloro-3-hydroxystyrene, 2-chloro-3-hydroxystyrene, 4-BUOMO-3-hydroxystyrene, 3-ethyl-4-hydroxystyrene, 3-propyl-4-hydroxystyrene, 3-t-butyl-4-hydroxystyrene, 3-phenyl-4-hydroxystyrene, 3-naphthyl-4-hydroxystyrene, 3-benzyl-4-hydroxystyrene, 3-styryl-4-hydroxystyrene, 3-vinyl-4-hydroxystyrene, 3-propenyl-4-hydroxystyrene, 3-cumyl-4-hydroxystyrene, 2-methyl-4-hydroxystyrene, 2, 6-dimethyl-4-hydroxystyrene, Monomer which has phenolic hydroxyl groups, such as o-hydroxy- α methyl styrene, m-hydroxy- α methyl styrene, p-hydroxy- α methyl styrene, a vinyl benzoic acid, carboxy methyl styrene, and carboxy methoxy styrene;

(ii) The monomer which has carboxyl groups, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, mesaconic acid, and a cinnamic acid, can be mentioned.

[0010] Although you may consist of only units repeatedly, said addition polymerization system resin can also have further other repeat units in which the polymerization nature double bond of the monomer (henceforth "a monomer (b)") which does not have an acid functional group cleft if needed, as long as the generated resin whose polymerization nature double bond of said monomer (a) cleft is alkali fusibility. As a concrete example of such a monomer (b), they are aromatic series vinyl compounds, such as styrene, p-methyl styrene, α methyl styrene, chloro styrene, methoxy styrene, a vinyl aniline, and vinyl naphthalene, for example (iii);

(iv) (meta) (meth)acryloyloxy radical content compounds, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, acrylic-acid (meta) t-butyl, metaglycidyl acrylate (meta), and acrylic-acid (meta) benzyl;

(v) Aliphatic series vinyl compounds, such as methoxy vinyl, t-butoxy vinyl, and vinyl acetate;

(vi) (meta) The nitrogen-containing compound which has polymerization nature double bonds, such as acrylonitrile, croton nitril, mallein nitril, fumaronitrile, mesa KONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, ITAKON nitril, acrylamide (meta), a croton amide, a mallein amide, a fumaric amide, mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, an ITAKON amide, vinylpyridine, vinyl-epsilon caprolactam, vinyl pyrrolidone, and a vinyl imidazole, can be mentioned.

[0011] In this invention, especially the thing for which the addition polymerization system resin obtained from a monomer (a) and a monomer (b) is used as alkali fusibility resin in order to adjust suitably the alkali solubility over the alkali developer of a resist coat is desirable. Although the class of other repeat units contained if needed cannot generally prescribe the content of the repeat unit which has an acid functional group in such addition polymerization system resin, it is usually 20-80-mol % preferably to 15-95-mol % and a pan.

[0012] Furthermore, said addition polymerization system resin can also obtain target addition polymerization system resin by hydrolyzing the protective group, after obtaining the addition polymerization system resin with which the polymerization nature double bond of the monomer which has the functional group which are protective groups, such as for example, t-butyl, an acetyl group, a t-butoxycarbonyl group, and a trialkylsilyl group, and permuted the hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group or the hydrogen atom of a carboxyl group besides the approach of acquiring by the addition polymerization of said monomer (a) cleft and which has a unit repeatedly. As a concrete example of the monomer which forms such a repeat unit, it is the monomer by which phenolic hydroxyl groups, such as p-t-butoxy styrene, p-t-butoxycarbonyloxy styrene, and p-trimethylsilyloxy styrene, were protected by the protective group, for example (viii).;

(ix) Carboxyl groups, such as acrylic-acid t-butyl and t-butyl methacrylate, can mention the monomer protected by the protective group.

[0013] According to the class of a monomer (a), the monomer (b) used if needed, and reaction medium, the addition polymerization for manufacturing said addition polymerization system resin can choose suitably a polymerization initiator or polymerization catalysts, such as a radical polymerization initiator, an anionic polymerization catalyst, a coordinated-anionic-polymerization catalyst, and a cationic polymerization catalyst, and can carry them out with proper polymerization gestalten, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a precipitation polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, and a massive-suspension polymerization.

[0014] The alkali fusibility resin of this invention is addition polymerization system resin independent [said], or two or more sorts can be mixed and used for it. Furthermore, the condensation-polymerization system resin (henceforth "condensation-polymerization system resin") which has the condensation-polymerization system repeat unit which has the repeat unit which consists of at least one sort which has an acid functional group of the monomers represented by novolak resin and monomers, and a monomer which can be condensed can be mixed and used for alkali fusibility resin if needed. Although said condensation-polymerization system resin may consist of only for example, novolak resin units, as long as the generated resin is alkali fusibility, it can also have other condensation-polymerization units further. Such condensation-polymerization system resin can be manufactured a condensation polymerization or by carrying out a copolycondensation polymerization under existence of an acid catalyst and in a water medium or the mixed medium of water and a hydrophilic solvent with the condensation-polymerization component which can form other condensation-polymerization system repeat units by the case for one or more sorts of phenols, and one or more sorts of aldehydes.

[0015] As said phenols, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2, 3-xyleneol, 2, 4-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3, 4-xyleneol, 3,5-xyleneol, 2 and 3, a 5-trimethyl phenol, 3 and 4, a 5-trimethyl phenol, etc. can be mentioned, for example. Moreover, as said aldehydes, formaldehyde, a trioxane, a

paraformaldehyde, a benzaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, a phenyl aldehyde, etc. can be mentioned, for example.

[0016] When said alkali fusibility resin has a repeat unit containing a carbon-carbon unsaturated bond, it can also use as a hydrogenation object. the carbon-carbon unsaturated bond by which the rate of hydrogenation in this case is contained in a repeat unit — usually — it is 40% or less still more preferably 50% or less preferably 70% or less. When the rate of hydrogenation exceeds 70%, there is an inclination for the development nature by the alkali developer of alkali fusibility resin to fall.

[0017] Although the class of other repeat units contained if needed, the class of alkali fusibility resin mixed, a presentation ratio, and molecular weight cannot generally prescribe the content of the repeat unit which has the acid functional group of the average in alkali fusibility resin, it is usually 20–100–mol % preferably to 15–100–mol % and a pan. although the polystyrene equivalent weight mean molecular weight (henceforth “Mw”) measured by the gel permeation chromatography of alkali fusibility resin changes according to the property of a request of a resist constituent — desirable — 2,000–100,000 — it is 2,000–30,000 still more preferably. When there is an inclination for film production nature to get worse [Mw] less than by 2,000 and Mw exceeds 30,000, there is an inclination for development nature, resolution, etc. to get worse. The alkali fusibility resin of this invention mixes two or more sorts of the addition polymerization system resin with which it is addition polymerization system resin independent [said], or a presentation ratio differs from molecular weight, and condensation-polymerization system resin can be further blended and used for it if needed. Especially as alkali fusibility resin used in the resist constituent of this invention, the addition polymerization system resin of hydroxystyrene and the addition polymerization system resin of hydroxystyrene and styrene are desirable. As hydroxystyrene used for these addition polymerization system resin, p-hydroxystyrene is desirable.

[0018] The radiation-sensitive acid generator used by radiation-sensitive acid generator this invention is a compound which induces the radiation irradiated after formation of a resist coat, and generates an acid, and can mention ** sulfone compound, ** sulfonate compound, etc. as such a compound, for example. The following compounds can more specifically be mentioned.

[0019] ** As a sulfone compound sulfone compound, a beta-keto sulfone, beta-sulfonyl sulfone, bis-sulfonylmethane, these alpha-diazo compounds, etc. can be mentioned, for example. Specifically, a phenacyl phenyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, screw (phenyl sulfonyl) methane, screw (phenyl sulfonyl) diazomethane, screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, 4-tris phenacyl sulfone, etc. can be mentioned.

[0020] ** As a sulfonate compound sulfonate compound, an alkyl sulfonate, a halo alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, imino sulfonate, imide sulfonate, etc. can be mentioned, for example. Specifically, benzoin tosylate, pyrogallol tris triflate, pyrogallol methansulfonic acid triester, nitrobenzyl -9, 10-diethoxy anthracene-2-sulfonate, etc. can be mentioned.

[0021] In the resist constituent of this invention, a radiation-sensitive acid generator comes for the radiation-sensitive acid generator with desirable especially desirable aforementioned ** sulfone compound and/or ** sulfonate compound to contain imide sulfonate in a bis-sulfonyl diazomethane compound and a sulfonate compound in a sulfone compound.

[0022] A bis-sulfonyl diazomethane compound is a compound shown by the following formula (1).

[0023]

[Formula 1]



[0024] R1 and R2 are organic radicals chosen from a permutation or an unsubstituted par halo alkyl group, a permutation or an unsubstituted alkyl group, a permutation or an unsubstituted cycloalkyl radical, a permutation or an unsubstituted alkenyl radical, a permutation or an unsubstituted cyclo alkenyl radical, a permutation or an unsubstituted aryl group and a

permutation, or an unsubstituted aralkyl radical here.

[0025] Moreover, an imide sulfonate compound is a compound shown by the following formula (2).

[0026]

[Formula 2]



[0027] R³ is a divalent organic radical and R⁴ is an organic radical chosen from a permutation or an unsubstituted par halo alkyl group, a permutation or an unsubstituted alkyl group, a permutation or an unsubstituted cycloalkyl radical, a permutation or an unsubstituted alkenyl radical, a permutation or an unsubstituted cyclo alkenyl radical, a permutation or an unsubstituted aryl group and a permutation, or an unsubstituted aralkyl radical here.

[0028] In said formula (1) and formula (2), a "permutation" means that said each organic radical has substituents, such as a nitro group, a cyano group, an amino group, a hydroxyl group, a vinyl group, an alkoxyl group, and halogen atoms (for example, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc.). In said formula (1) and formula (2), a chlorine atom, a bromine atom, etc. can be mentioned as a halogen atom in a permutation or an unsubstituted par halo alkyl group. As such a par halo alkyl group, carbon numbers, such as a TORIKURORO methyl group, a trifluoromethyl radical, the Park Rollo ethyl group, a perfluoro ethyl group, a perfluoro propyl group, perfluoro butyl, a perfluoro pentyl radical, a perfluoro hexyl group, a perfluoro octyl radical, a perfluoro nonyl radical, and a perfluoro decyl group, can mention the par halo alkyl group of 1-12, for example. Moreover, in said formula (1) and formula (2), the permutation or the unsubstituted alkyl groups of carbon numbers 1-12, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, can be mentioned as a permutation or an unsubstituted alkyl group. In said formula (1) and formula (2), the permutation or the unsubstituted cycloalkyl radicals of carbon numbers 3-12, such as a norbornyl radical besides being cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. and a camphor nil radical, can be mentioned as a permutation or an unsubstituted cycloalkyl radical. [, such as a bicyclo alkyl group,] In said formula (1) and formula (2), the permutation or the unsubstituted alkenyl radicals of carbon numbers 2-12, such as an ethynyl group, a pro pyrenyl radical, a butylenyl radical, and swine dieny, can be mentioned as a permutation or an unsubstituted alkenyl radical. In said formula (1) and formula (2), the permutation or the unsubstituted cyclo alkenyl radicals of carbon numbers 3-12, such as a cyclo pentenyl radical and a cyclohexenyl group, can be mentioned as a permutation or an unsubstituted cyclo alkenyl radical. In said formula (1) and formula (2), the permutation or the unsubstituted aryl groups of carbon numbers 6-18, such as a phenyl group, a biphenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, a phenan tolyl group, a methylphenyl radical, an ethyl phenyl group, a methoxypheny radical, a chlorophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a methyl naphthyl group, an ethyl naphthyl group, a methoxy naphthyl group, a chloro naphthyl group, and a hydroxy naphthyl group, can be mentioned as a permutation or an unsubstituted aryl group. In said formula (1) and formula (2), the permutation or the unsubstituted aralkyl radicals of carbon numbers 7-18, such as benzyl, a phenylpropyl radical, a diphenyl methyl group, and a naphthyl methyl group, can be mentioned as a permutation or an unsubstituted aralkyl radical.

[0029] Moreover, in said formula (2), a permutation or an unsubstituted alkylene group, a permutation or an unsubstituted cyclo alkylene group, a permutation or an unsubstituted polish clo alkylene group, a permutation or an unsubstituted alkenylene group, a permutation or an unsubstituted cyclo alkenylene group, a permutation or an unsubstituted polish clo alkenylene group, a permutation or an unsubstituted arylene radical, a permutation, or an unsubstituted aralkylene group can be mentioned as a divalent organic radical.

[0030] As said permutation or an unsubstituted alkylene group, the permutation or the unsubstituted alkylene groups of carbon numbers 1-12, such as a methylene group, ethylene, a

propylene radical, and a butylene radical, can be mentioned. Moreover, as said permutation or an unsubstituted cyclo alkylene group, the permutation or the unsubstituted cyclo alkylene group of carbon numbers 3-12 of a cyclo pentene radical and a cyclo hexylene radical can be mentioned. As said permutation or an unsubstituted polycyclic alkylene group, the permutation of carbon numbers 5-18 or unsubstituted polycyclic alkylene residue excluding two hydrogen atoms from polycycloalkane like norbornane or camphane can be mentioned. Especially, the compound following ceremony (3) except 2, 3 and 5 of the tetravalent organic radical which can have two imide sulfonate radicals, for example, methylcyclopentane, and the hydrogen atom like 1' can also be held as a special example of a polycyclic alkylene group.

[0031]

[Formula 3]

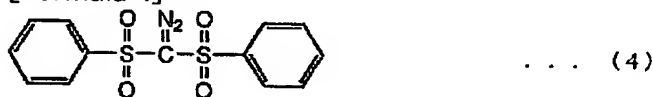


[0032] As said permutation or an unsubstituted alkenylene group, the permutation or the unsubstituted alkenylene groups of carbon numbers 2-12, such as an ethynylene group, a propenylene radical, and a butenylene radical, can be mentioned. As said permutation or an unsubstituted cyclo alkenylene group, the permutation or the unsubstituted cyclo ARUKENIREN residue of carbon numbers 3-12 excluding two hydrogen atoms from cycloalkenes and cycloalkyl dienes, such as cyclobutene, cyclobutadiene, a cyclohexene, and cyclohexadiene, can be mentioned. As said permutation or an unsubstituted polycyclic alkenylene group, the permutation of carbon numbers 5-18 or unsubstituted polycyclic alkenylene ARUKENIREN residue excluding two hydrogen atoms from polycycloalkene like norbornene, norbornadiene, BORUNEN, or BORUNA diene or polycycloalkyl diene can be mentioned. As said permutation or an unsubstituted arylene radical, the permutation or the unsubstituted arylene radicals of carbon numbers 6-18, such as a phenylene group, a naphthylene radical, and an anthra NIREN radical, can be mentioned. As said permutation or an unsubstituted aralkylene group, the permutation or the unsubstituted aralkylene groups of carbon numbers 7-18, such as a phenylene methylene group and phenylene ethylene, can be mentioned.

[0033] As a concrete example of the compound shown by said formula (1), the compound shown, for example by the following type (4) or the formula (5) can be mentioned.

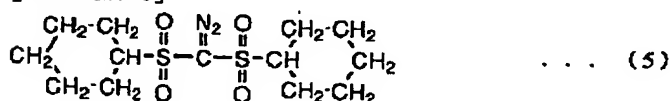
[0034]

[Formula 4]



[0035]

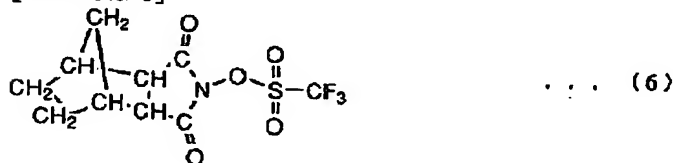
[Formula 5]



[0036] Moreover, as a concrete example of the compound shown by said formula (2), the compound shown, for example by the following type (6) - the formula (11) can be mentioned.

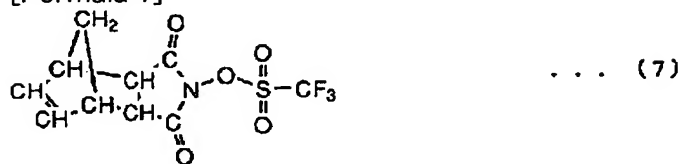
[0037]

[Formula 6]



[0038]

[Formula 7]



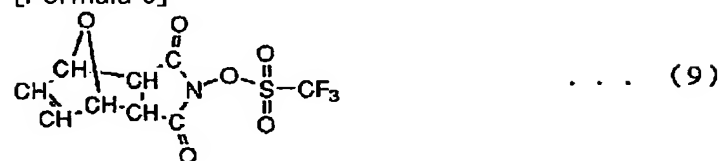
[0039]

[Formula 8]



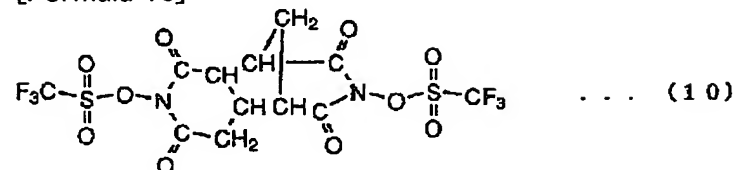
[0040]

[Formula 9]



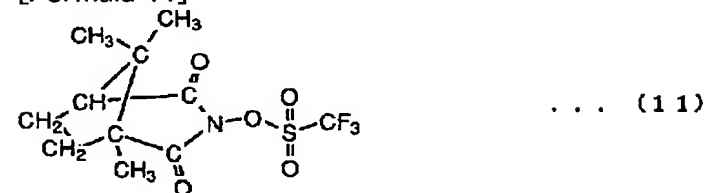
[0041]

[Formula 10]



[0042]

[Formula 11]



[0043] In the resist constituent of this invention, said radiation-sensitive acid generator is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. Moreover, the admiration radiation acid generator which has structures other than said admiration radiation acid generator if needed (henceforth "an acid generator (b)"), for example, an onium salt compound, a halogen content compound, a quinone diazide compound, etc. can also be mixed and used. In this case, the addition of an acid generator (b) is 30 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight to the whole quantity of a radiation-sensitive acid generator. The blending ratio of coal of the alkali fusibility resin in a resist constituent and a radiation-sensitive acid generator is 0.1 – 10 weight section to 0.01 – 20 weight section and a pan preferably [per alkali fusibility resin 100 weight section and a radiation-sensitive acid generator are desirable, and]. The pattern configuration from which the loadings of a radiation-sensitive acid generator are obtained except the range of 0.01 – 20 weight section tends to become a defect.

[0044] The cross linking agent used in the resist constituent of cross linking agent this invention is the compound which can construct a bridge in alkali fusibility resin under existence of an acid,

for example, the acid produced by the exposure of a radiation. The compound which has one or more sorts of substituents (henceforth a "cross-linking substituent") which have crosslinking reaction nature with alkali fusibility resin, for example as such a cross linking agent can be mentioned.

[0045] As an example of such a cross-linking substituent, they are hydroxyalkyl radicals, such as (i) hydroxyalkyl radical, an alkoxyalkyl group, and an acetoxy alkyl group, or a derivative of those, for example.;

(ii) A carbonyl group or its derivatives, such as a formyl group and a carboxy alkyl group;

(iii) Nitrogen-containing radical content substituents, such as a dimethyl aminomethyl radical, a diethyl aminomethyl radical, a dimethylol aminomethyl radical, a jetty roll aminomethyl radical, and a morpholino methyl group;

(iv) Glycidyl group content substituents, such as a glycidyl ether radical, a glycidyl ester group, and a glycidyl amino group;

(v) Aromatic series derivatives, such as allyloxy alkyl groups, such as a benzyloxymethyl radical and a benzyloxy methyl group, and an aralkyloxy alkyl group;

(vi) Polymerization nature multiple bond content substituents, such as a vinyl group and an isopropenyl radical, can be mentioned. As a cross-linking substituent of the cross linking agent of this invention, a hydroxyalkyl radical, an alkoxyalkyl group, etc. are desirable and especially an alkoxy methyl group is desirable.

[0046] As a cross linking agent which has said cross-linking substituent, they are methylol radical content compounds, such as (i) methylol radical content melamine compound, a methylol radical content benzoguanamine compound, a methylol radical content urea compound, a methylol radical content glycoluryl compound, and a methylol radical content phenolic compound, for example.;

(ii) Alkoxyalkyl group content compounds, such as an alkoxyalkyl group content melamine compound, an alkoxyalkyl group content benzoguanamine compound, an alkoxyalkyl group content urea compound, an alkoxyalkyl group content glycoluryl compound, and an alkoxyalkyl group content phenolic compound;

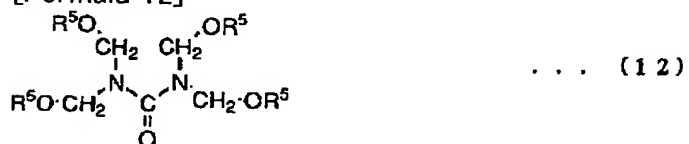
(iii) Carboxymethyl radical content compounds, such as a carboxymethyl radical content melamine compound, a carboxymethyl radical content benzoguanamine compound, a carboxymethyl radical content urea compound, a carboxymethyl radical content glycoluryl compound, and a carboxymethyl radical content phenolic compound;

(iv) Epoxy compounds, such as the bisphenol A system epoxy compound, a bisphenol F system epoxy compound, a bisphenol S system epoxy compound, a novolak resin system epoxy compound, a resol resin system epoxy compound, and the Pori (hydroxystyrene) system epoxy compound, can be mentioned.

[0047] In the resist constituent of this invention, the alkoxy methylation urea compound of a cross linking agent may be desirable, and you may be resin which the alkoxy methylation urea compound condensed. As a desirable cross linking agent, the alkoxy methylation urea compound shown by the following formula (12) can be mentioned especially.

[0048]

[Formula 12]



[0049] R5 is the alkyl group of carbon numbers 1-4 here.

[0050] In said formula (12), a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. can be mentioned as an alkyl group. After said cross linking agent carries out the condensation reaction of for example, a urea compound and the formalin and introduces a methylol radical, it is further etherified with lower alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, and is obtained by collecting the compound which subsequently cools reaction mixture

and deposits, or its resin. Moreover, said cross linking agent can come to hand also as a commercial item like CYMEL (a trade name, the Mitsui Cyanamid make) and NIKARADDO (made in Sanwa Chemical).

[0051] As a cross linking agent, further, said cross-linking substituent can be introduced into the acid functional group in alkali fusibility resin, and the resin which gave the property as a cross linking agent can be used. the rate of installation of the cross-linking substituent in that case — all the acid functional groups in alkali fusibility resin — receiving — usually — 5-60-mol % — desirable — 10-50-mol % — it is adjusted to 15-40-mol% still more preferably. When it becomes difficult to make crosslinking reaction sufficient less than [5 mol %] occur, and the rate of installation of a cross-linking substituent becomes easy to cause decline in a remaining rate of membrane, the swelling phenomenon of a pattern, meandering, etc. and exceeds 60-mol %, the fall of alkali solubility of alkali fusibility resin is caused, and there is an inclination for development nature to get worse.

[0052] In the resist constituent of this invention, a cross linking agent is independent, or can mix and use two or more sorts. the blending ratio of coal of the alkali fusibility resin in a resist constituent, and a cross linking agent — per alkali fusibility resin 100 weight section and a cross linking agent — desirable — the 5 - 100 weight section — further — desirable — 10 - 70 weight section — it is 10 - 50 weight section especially preferably. When under 5 weight sections of crosslinking reaction may be [the loadings of a cross linking agent] inadequate, they may generate a swelling phenomenon and exceed the 100 weight sections, there is an inclination which stops being able to form a good pattern easily.

[0053] The basic compound in basic compound this invention is the purpose which controls that control the diffusion phenomenon in the inside of the resist coat of the acid produced from the radiation-sensitive acid generator, and the chemical reaction in the non-irradiated field of a radiation which is not desirable arises by the exposure of a radiation, and is a compound added by the resist constituent. The dimension fidelity over the configuration of the pattern formed and a mask dimension etc. is improvable with use of such a basic compound.

[0054] As such a basic compound, a nitrogen-containing basicity compound can use it suitably. Specifically For example, ammonia, a trimethylamine, triethylamine, Tree n propylamine, a triisopropyl amine, tree n butylamine, A TORIISO butylamine, a tree tert-butylamine, trihexyl amine, Trioctylamine, an aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, a diphenylamine, ethylenediamine, A tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, a pyrrolidone, a piperidine, An imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Thiabendazole, a pyridine, 2-methylpyridine, 4-ethyl pyridine, A 1-methyl-4-phenyl pyridine, 2-(1-ethyl propyl) pyridine, Nicotinamide, dibenzoyl thiamine, 4 butanoic-acid L'vov Ramin, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, A - diamino diphenyl ether, and 4 and 4 '4, 4'-diamino benzophenone, 4 and 4'-diamino diphenylamine, 2, and 2-screw (4-aminophenyl) propane, A 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, Succinic-acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object, Pori — [[6-(1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine -2 and 4-diyl] and [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino] hexamethylene [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino one]] — A 2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic-acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERI diyl) etc. can be mentioned.

[0055] These basic compounds are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. Especially, as a desirable basic compound, alkylamine can be mentioned and tree n butylamine, trihexyl amine, trioctylamine, etc. can be mentioned as still more desirable alkylamine. The loadings of a basic compound are below 5 weight sections more than the 0.01 weight section preferably below 10 weight sections per alkali fusibility resin 100 weight section in a resist constituent, usual, and more than the 0.01 weight sections. In below the 0.01 weight section, when a pattern configuration and dimension fidelity may get worse a basic compound depending on process conditions and 10 weight sections are exceeded, there is an inclination for the

development nature of the fall of sensibility or the radiation irradiation section to get worse.

[0056] Various additives, such as a dissolution inhibitor, a dissolution accelerator, a sensitizer, and a surfactant, can be blended with the resist constituent of various additive this inventions if needed.

[0057] Said dissolution inhibitor is a compound added to a resist constituent, in order to reduce the alkali dissolution rate to the alkali developer of alkali fusibility resin and to give the suitable solubility at the time of alkali development, when the alkali fusibility of alkali fusibility resin is too high. As for a dissolution inhibitor, what does not change chemically in processes, such as baking of a resist coat, radiation irradiation, and development, is desirable. As such a dissolution inhibitor, sulfones, such as ketones; methylphenyl sulfones, such as aromatic compound; acetophenones, such as naphthalene, a phenanthrene, and an anthracene, a benzophenone, and a phenyl naphthyl ketone, diphenylsulfone, and a dinaphthyl sulfone, can be mentioned, for example. These dissolution inhibitors are independent, or two or more sorts can use them, mixing. Although the loadings of a dissolution inhibitor can be suitably chosen with the alkali fusibility resin used for a resist constituent, they are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections per alkali fusibility resin 100 weight section.

[0058] Said dissolution accelerator is a compound added to a resist constituent, in order to raise the alkali dissolution rate to the alkali developer of alkali fusibility resin and to give the suitable solubility at the time of alkali development, when the alkali fusibility of alkali fusibility resin is too low. As for a dissolution accelerator, what does not change chemically in processes, such as baking of a resist coat, radiation irradiation, and development, is desirable. As such a dissolution accelerator, the phenolic compound of about two to six-benzene ring low molecular weight can be mentioned, for example. As an example of such a phenolic compound, compounds, such as a bisphenol and tris (hydroxyphenyl) methane, can be mentioned, for example. These dissolution accelerators are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. Although the loadings of a dissolution accelerator can be suitably chosen with the alkali fusibility resin used for a resist constituent, they are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections per alkali fusibility resin 100 weight section.

[0059] Moreover, said sensitizer absorbs the energy of a radiation, transmits the energy to a radiation-sensitive acid generator, shows the operation which increases the amount of generation of an acid by that cause, and has the effectiveness of raising the sensibility of the appearance of the resist obtained using the constituent of this invention. When the example of a desirable sensitizer is given, there are ketones, benzens, acetophenones, benzophenones, naphthalene, biacetyls, eosine, a rose bengal, pyrenes, anthracene, and phenothiazins. These sensitizers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a sensitizer are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections per alkali fusibility resin 100 weight section in a resist constituent.

[0060] Said surface active agent shows the operation which improves the spreading nature of a resist constituent, striae SHON, the development nature of a resist, etc. As such a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, By the trade name besides polyoxyethylene octyl phenyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, a polyethylene-glycol JIRAU rate, and polyethylene-glycol distearate KP341 (Shin-Etsu Chemical make), poly flow No.75, No.95 (product made from the Kyoeisha fats-and-oils chemical industry), EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352, (the product made from TOKEMU products), The megger fucks F171, F172, and F173 (Dainippon Ink & Chemicals make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106 (Asahi Glass make), etc. can be mentioned. These surfactants are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The active principles of a surface active agent of the loadings of a surface active agent are usually below 2 weight sections per alkali fusibility resin 100 weight section in a resist constituent.

[0061] Furthermore, an adhesive property with a substrate is improvable by blending a color or a pigment by making the latent image of the radiation irradiation section visualize, and being able to ease the effect of the halation at the time of radiation irradiation, and blending an adhesion

assistant. Moreover, as other additives, an antihalation agent, a preservation stabilizing agent, a defoaming agent, etc. are mentioned. Specifically as an antihalation agent, a 4-hydroxy-4'-methyl chalcone etc. can be mentioned.

[0062] The resist constituent of solvent this invention dissolves in a solvent, and is used as a resist solution. As a solvent used for the resist constituent of this invention, it is ethylene glycol monoalkyl ether, such as (i) ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, and ethylene glycol monobutyl ether, for example.; (ii) Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monopropyl ether acetate, and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; (iii) Diethylene-glycol dialkyl ether, such as diethylene-glycol wood ether, diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dipropyl ether, and diethylene-glycol dibutyl ether; (iv) Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, and the propylene glycol monobutyl ether; (v) Propylene glycol dialkyl ether, such as propylene glycol wood ether, propylene glycol diethylether, propylene glycol dipropyl ether, and propylene glycol dibutyl ether; (vi) Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monopropylether acetate, and propylene glycol monobutyl ether acetate; (vii) Lactate, such as methyl lactate, ethyl lactate, lactic-acid n-propyl, lactic-acid isopropyl, n-butyl lactate, lactic-acid isobutyl, lactic-acid n-amyl, and lactic-acid isoamyl; [0063] Methyl formate, an ethyl formate, formic-acid n-propyl, formic-acid isopropyl, (viii) Formic-acid n-butyl, formic-acid isobutyl, formic-acid n-amyl, isoamyl formate, Methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, isopropyl acetate, n-butyl acetate, Isobutyl acetate, n-amyl acetate, isoamyl acetate, n hexyl acetate, Methyl propionate, ethyl propionate, propionic-acid n-propyl, Aliphatic series carboxylate, such as propionic-acid isopropyl, propionic-acid n-butyl, propionic-acid isobutyl, methyl butyrate, ethyl butylate, butanoic acid n-propyl, isopropyl butyrate, butanoic acid n-butyl, and butanoic acid isobutyl; (ix) Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, methoxy ethyl acetate, ethoxy ethyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-methoxy-2-methyl methyl propionate, 3-methoxy butyl acetate, Other ester, such as 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxy butyl butyrate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, methyl pyruvate, and pyruvic-acid ethyl; (x) Aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene; (xi) Ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, methyl butyl ketone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, and a cyclohexanone; (xii) Amides, such as N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone; (xiii) Lactone, such as gamma-butyrolactone, can be mentioned.

[0064] Moreover, high boilers, such as benzyl ethyl ether, dihexyl ether, ethylene-glycol-monophenyl-ether acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, an isophorone, a caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, ethylene carbonate, and propylene carbonate, can also be further added if needed to these solvents. These solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. moreover, the loadings of all solvents — per alkali fusibility resin 100 weight section in a resist constituent — usually — the 20 - 3,000 weight section — desirable — the 50 - 3,000 weight section — it is the 100 - 2,000 weight section still more preferably.

[0065] The solution of the resist constituent of this invention is prepared by filtering the solution of 5 - 50 % of the weight of solid content concentration which totaled all the resist constituents in a resist constituent solution with the filter of about 0.2 micrometers of apertures. In case a resist pattern is formed from the resist constituent of this invention, a radiation is irradiated at

this resist coat by applying the solution of this resist constituent on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, so that a resist coat may be formed and a desired pattern may be formed. According to the class of radiation-sensitive acid generator to be used, charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, such as i line, and an excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron ray, are used for the radiation used in that case, choosing them suitably. Moreover, radiation irradiation conditions, such as a dosage, are suitably chosen according to the blending ratio of coal of each component in a resist constituent, the class of additive, etc.

[0066] Moreover, since the effect of the basic impurity contained in an activity ambient atmosphere is prevented in case a resist pattern is formed using the resist constituent of this invention, a protective coat can also be prepared on a resist coat. In order to raise the sensibility of the appearance of a resist coat in this invention, calcinating after the exposure of a radiation is still more desirable. Although the heating condition changes according to the blending ratio of coal of each component of a resist constituent, the class of additive, etc., it is usually 50-150 degrees C preferably 30-200 degrees C.

[0067] Subsequently, a predetermined resist pattern is made to form by developing negatives with an alkali developer. As said alkali developer, for example A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, A sodium carbonate, a specific silicate, specific metasilicate, aqueous ammonia, Ethylamine, n propylamine, diethylamine, G n propylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, dimethylethanolamine, Triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, A choline, a pyrrole, a piperidine, 1, 8-diazabicyclo-[5.4.0]-7-undecene, The alkaline water solution which usually dissolved alkaline compounds, such as 1 and 5-diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonene, one to 10% of the weight so that it might become 2 - 5% of the weight of concentration preferably is used. Moreover, optimum dose addition of a water-soluble organic solvent and surfactants, such as a methanol and ethanol, can also be carried out at said developer. In addition, in using the developer which consists of an alkaline water solution in this way, generally water washes after development.

[0068]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given below and this invention is explained still more concretely, this invention is not restrained at all by these examples, unless the summary is exceeded. Various kinds of properties were evaluated as follows among the example.

[0069] It measured using the GPC column (G2000HXL 2 G3000HXL 1 ** [G4000XL 1]) by Mw TOSOH CORP. with the gel par MIESHON chromatography which makes mono dispersion polystyrene a criterion on analysis conditions with a flow rate tetrahydrofuran [a part for /and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml], and a column temperature of 40 degrees C. After forming an optimal light exposure resist coat, the radiation was irradiated through the pattern mask with the KrF excimer laser (248nm) irradiation equipment FPA 4500 made from canon, and baking after the radiation irradiation for 90 seconds was performed at 100 degrees C. Subsequently, negatives were developed with the developer which consists of 2.38% of the weight of a tetramethylammonium hydroxide water solution, and the rinse was carried out with water, it dried and the resist pattern was formed. At this time, 0.4-micrometer Rhine and a tooth-space pattern (1L1S) made the amount of radiation irradiation which can carry out pattern formation as a design the optimal light exposure. mJ/cm2 showed the unit.

The dimension of the minimum resist pattern currently resolved when radiation irradiation is carried out with the resolution optimal light exposure was measured, and it considered as resolution.

It broke by thickness of the resist coat before developing the thickness of the resist pattern obtained when radiation irradiation was carried out with the optimal light exposure at alpha[by the remaining-rate-of-membrane ten call company]-step, and this value was displayed by %. The substrate which has a resist pattern after taper angle development was cut, the include angle which a substrate and the pattern side-face inside make with an electron microscope was measured, and it asked as a taper angle. The time of 90 degrees made the taper angle best, and

it made the thing exceeding 90 degrees the defect.

[0070] Synthetic example 1 p-t-butoxy styrene 123g (0.7 mols), styrene 31.2g (0.3 mols), azobisisobutyronitril 8.2g (0.05 mols), and dodecyl mercaptan 1.76g (0.0087 mols) are dissolved in dioxane 200ml, and it was made to react under nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours, keeping an internal temperature at 75 degrees C. After the reaction, reprecipitation processing was performed, the unreacted monomer was removed, and Pori (p-t-butoxy styrene-styrene) copolymerization resin was obtained. Then, this resin was hydrolyzed with the acid and Mw obtained 80g of Pori (p-hydroxystyrene-styrene) copolymerization resin of 7,500. When asked for the copolymerization ratio by NMR, it was p-hydroxystyrene:styrene =70:30 (mole ratio). Let this resin be resin (A1).

[0071] Synthetic example 2 p-t-butoxy styrene 176g (1.0 mols), azobisisobutyronitril 8.2g (0.05 mols), and dodecyl mercaptan 1.76g (0.0087 mols) are dissolved in dioxane 200ml, and it was made to react under nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours, keeping an internal temperature at 75 degrees C. After the reaction, reprecipitation processing was performed, the unreacted monomer was removed, and Pori (p-t-butoxy styrene) resin was obtained. Then, this resin was hydrolyzed with the acid and Mw obtained 72g of Pori (p-hydroxystyrene) resin of 9,000. Let this resin be resin (A2).

[0072] The alkali fusibility resin shown in one to examples 1-14 and example of comparison 4 table 1, the radiation-sensitive acid generator, the cross linking agent, the basic compound, and the solvent were mixed, and it dissolved, and by carrying out precision filtration with a 0.2-micrometer filter, the foreign matter was removed and the solution of a resist constituent was obtained. After carrying out rotation spreading of the solution of the obtained resist constituent on a 4 inches silicon wafer, at 110 degrees C, baking was performed for 2 minutes and the KrF excimer laser (wavelength of 248nm) was irradiated through the mask at the resist coat of 1 micrometer of formed thickness. Baking after radiation irradiation was performed for 90 seconds at 100 degrees C after that. Subsequently, the resist pattern was formed by performing development in 60 seconds according [a developer] to a paddle method at 23 degrees C, and carrying out a rinse for 30 seconds with water succeedingly. The obtained result was shown in Table 1.

[0073] The radiation-sensitive acid generator of Table 1 and 2, a cross linking agent, and the solvent are as follows.

radiation-sensitive acid generator (B1) : Compound (B-2) shown by said formula (6) : Compound (B3) shown by said formula (7) : Compound (B4) shown by said formula (8) : Compound (B5) shown by said formula (9) : Compound (B6) shown by said formula (10) : The compound (B7) shown by said formula (11) : Compound shown by said formula (4) (B8) : Compound shown by said formula (5) (B9) : Triphenylsulfonium trifluoromethylsulfonate cross linking agent (C1) : Tetramethoxy methylol urea (made in MX290 Sanwa Chemical)

(C2) : Hexamethoxy methylol melamine (CYMEL300 Mitsui Cyanamid make)

Basic compound (D1) : Tree n butylamine solvent (E1) : Ethyl lactate (2-hydroxy ethyl propionate)

(E2) : 3-methoxy methyl propionate [0074]

[Table 1]

表1

	アルカリ可溶性樹脂		感放射線性酸発生剤		架橋剤		塩基性化合物		溶剤		最適露光量	解像度	残膜率	テーパー角
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	mJ/cm ²	μm	%	度
実施例1	A1	100	B1	7.5	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.28	95	88
2	A1	100	B1	10	C1	30	D1	1.4	E1	425	35	0.28	95	89
3	A1	100	B1	10	C1	30	D1	1.4	E2	400	40	0.28	95	88
4	A1	100	B1	7.5	C1	25	D1	1.0	E1	425	40	0.28	95	87
5	A2	100	B1	10	C1	30	D1	1.4	E1	425	40	0.28	95	88
6	A1	100	B2	10	C1	30	D1	1.2	E1	425	50	0.28	95	88
7	A2	100	B2	10	C1	30	D1	1.2	E1	425	45	0.28	95	88
8	A1	100	B3	7.5	C1	30	D1	0.7	E2	425	40	0.30	95	87
9	A1	100	B4	7.5	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.30	95	87
10	A1	100	B5	4.0	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.30	95	87
11	A1	100	B6	7.5	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.30	95	87
12	A1	100	B7	1.5	C1	30	D1	0.1	E1	425	35	0.28	95	86

[0075]

[Table 2]

表1 (続き)

	アルカリ可溶性樹脂		感放射線性酸発生剤		架橋剤		塩基性化合物		溶剤		最適露光量	解像度	残膜率	テーパー角
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	mJ/cm ²	μm	%	度
13	A1	100	B8	10	C1	30	D1	1.0	E1	425	45	0.28	95	88
14	A1	100	B8	10	C1	25	D1	1.0	E1	425	40	0.28	95	89
比較例1	A1	100	B9	1.5	C1	30	D1	0.2	E1	425	40	0.45	85	80
2	A1	100	B9	4.0	C1	30	D1	0.4	E1	425	40	0.35	95	100
3	A1	100	B1	7.5	C1	30	--	---	E1	425	40	0.50	95	85
4	A1	100	B1	7.5	C2	30	D1	1.0	E1	425	40	0.40	95	100

[0076]

[Effect of the Invention] The radiation-sensitive resin constituent of this invention has the large permission width of face to the amount of radiation irradiation of a resist coat, and is suitable as chemistry magnification mold negative resist which could form the rectangular pattern with high resolution and was excellent in sensibility, development nature, resolution, etc. Especially the radiation-sensitive resin constituent of this invention can control effectively the side etching phenomenon of the resist pattern at the time of development, and meandering, can respond also to the radiation irradiation of the wavelength below the far ultraviolet rays of charged-particle lines, such as X-rays, such as a synchrotron radiation line, and an electron ray, further at all of

radiations, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, such as i line, and an excimer laser, and can use them suitably as a radiation-sensitive resin constituent for semiconductor device manufacture expected that detailed-ization will advance further from now on.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179508

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
7/004	5 0 1			
	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
			審査請求 未請求	請求項の数 1 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-335913

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山近 幹雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 池崎 洋次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 アルカリ可溶性樹脂、ビススルホニルジアゾメタン化合物およびイミドスルホネート化合物から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤、アルコキシメチル化ウレア化合物からなる架橋剤およびトリアルキルアミンからなる塩基性化合物を含有してなる感放射線性樹脂組成物。

【効果】 レジスト被膜の放射線照射量に対する許容幅が大きく、高解像度で矩形のパターンを形成することができ、感度、現像性、解像度等に優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適であり、現像時のレジストパターンのサイドエッチング現象および蛇行を効果的に抑制でき、i 線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線等の放射線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線といった遠紫外線以下の波長の放射線照射にも対応でき、半導体デバイス製造用の感放射線性樹脂組成物として好適に使用できる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) アルカリ可溶性樹脂、

B) ビススルホニルジアゾメタン化合物およびイミドスルホネート化合物から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤、

C) アルコキシメチル化ウレア化合物からなる架橋剤および

D) トリアルキルアミンからなる塩基性化合物を含有してなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特に紫外線、遠紫外線、X線または荷電粒子線の如き放射線を用いる超微細加工に好適なレジストとして有用である感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5 μm 以下の微細加工を安定的に行うことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストにおいても、0.5 μm 以下のパターンを精度良く形成することが必要である。それ故、より波長の短い放射線を利用したリソグラフィ技術が検討されている。このような放射線としては、i線(365 nm)に代表される紫外線、KrFエキシマレーザー(248 nm)に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等を挙げることができ、近年、これらの放射線に対応するレジストが種々提案されている。それらのうち特に注目されているのが、放射線の照射によって生成する酸の触媒作用により、現像液に対する溶解性を変化する反応を起こすレジストであり、この種のレジストは、通常、「化学増幅型レジスト」と称されている。これらのレジストを実際に集積回路の製造プロセスに使用する場合、通常、感放射線性成分、被膜形成性樹脂成分等の「レジスト」を構成する成分を溶剤に溶解したレジスト溶液を調製し、加工に供される基板上に塗布し、レジスト被膜を形成させる。次いで、当該レジスト被膜に放射線を照射することにより、微細加工に適したパターンを形成するが、この際のパターンの形状が微細加工の精度に重要な影響を与え、矩形の形状が好ましいとされている。しかしながら、従来の化学増幅型ネガ型レジストはレジスト被膜の放射線に対する透過率が低く、レジスト被膜に放射線を照射した際に放射線はレジスト下端まで十分に照射されず、その結果、現像時にレジストパターンのサイドエッチングが生じ得られるレジストパターンは逆テーパ形状となり、求められる矩形のパターンを得ることが困難である。さらにこのような現象は、パ

2

ターンの解像度の低下を招き、またパターンの蛇行を発生させる要因となり好ましいものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。レジスト被膜の放射線照射量に対する許容幅が大きく、高解像度で矩形のパターンを形成することができ、感度、現像性、解像度等に優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、現像時のレジストパターンのサイドエッチング現象および蛇行を効果的に抑制し、遠紫外線以下の波長の放射線照射にも効果的に使用され得る化学増幅型ネガ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および効果は以下の説明から明かとなる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば本発明の上記目的および効果は、A) アルカリ可溶性樹脂、B) 感放射線性酸発生剤、C) 架橋剤およびD) 塩基性化合物を含有してなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物(以下、「レジスト組成物」という。)により達成される。

【0005】さらに本発明の上記目的および効果は、感放射線性酸発生剤が、ビススルホニルジアゾメタン化合物およびイミドスルホネート化合物から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物により達成される。

【0006】さらに本発明の上記目的および効果は、架橋剤が、アルコキシメチル化ウレア化合物からなる架橋剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物により達成される。

【0007】また本発明の上記目的および効果は、塩基性化合物が、トリアルキルアミンからなる塩基性化合物を含有してなる感放射線性樹脂組成物により達成される。以下、このレジスト組成物を構成する各成分について説明する。

【0008】アルカリ可溶性樹脂

レジスト組成物において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を有し、アルカリ現像液に可溶である樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸等に代表される、酸性官能基を有する少なくとも1種の単量体(以下、「単量体(a)」という。)の重合性二重結合が開裂した繰返し単位を有する付加重合系樹脂(以下、単に「付加重合系樹脂」という。)を挙げることができる。

【0009】付加重合系樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン、ヒドロキシ- α -メチルスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメト

(3)

3

キシスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の、フェノール性水酸基やカルボキシル基等の酸性官能基を有する単量体 (a) の少なくとも 1 種の重合性二重結合が開裂した繰り返し単位を有する付加重合系樹脂が好ましい。このような単量体 (a) の具体的な例としては、例えば

(i) o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン、4-クロロ-3-ヒドロキシスチレン、2-クロロ-3-ヒドロキシスチレン、4-ブromo-3-ヒドロキシスチレン、3-エチル-4-ヒドロキシスチレン、3-プロピル-4-ヒドロキシスチレン、3-t-ブチル-4-ヒドロキシスチレン、3-フェニル-4-ヒドロキシスチレン、3-ナフチル-4-ヒドロキシスチレン、3-ベンジル-4-ヒドロキシスチレン、3-スチリル-4-ヒドロキシスチレン、3-ビニル-4-ヒドロキシスチレン、3-プロペニル-4-ヒドロキシスチレン、3-クミル-4-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン等のフェノール性水酸基を有する単量体；

(i i) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有する単量体を挙げることができる。

【0010】前記付加重合系樹脂は、前記単量体 (a) の重合性二重結合が開裂した繰り返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限りでは、必要に応じて、酸性官能基を有しない単量体 (以下、「単量体 (b)」という。) の重合性二重結合が開裂した他の繰り返し単位をさらに有することもできる。このような単量体 (b) の具体的な例としては、例えば

(i i i) スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルアニリン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；

(i v) (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸グリジル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物；

(v) メトキシビニル、t-ブトキシビニル、酢酸ビニル等の脂肪族ビニル化合物；

(v i) (メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メ

4

タ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する含窒素化合物を挙げることができる。

【0011】本発明において、レジスト被膜のアルカリ現像液に対するアルカリ溶解性を適宜調整する目的で、単量体 (a) と単量体 (b) から得られる付加重合系樹脂をアルカリ可溶性樹脂として用いることが特に好ましい。このような付加重合系樹脂中における酸性官能基を有する繰り返し単位の含有率は、必要に応じて含有される他の繰り返し単位の種類により一概に規定できないが、通常、15~95モル%、さらに好ましくは20~80モル%である。

【0012】さらに前記付加重合系樹脂は、前記単量体 (a) の付加重合によって得る方法の他に、例えばt-ブチル基、アセチル基、t-ブトキシカルボニル基、トリアルキルシリル基等の保護基で、フェノール性水酸基の水素原子またはカルボキシル基の水素原子を置換した官能基を有する単量体の重合性二重結合が開裂した繰り返し単位を有する付加重合系樹脂を得た後、その保護基を加水分解することにより、目的の付加重合系樹脂を得ることもできる。このような繰り返し単位を形成する単量体の具体的な例としては、例えば

(v i i i) p-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-トリメチルシリルオキシスチレン等のフェノール性水酸基が保護基で保護された単量体；

(i x) アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル等のカルボキシル基が保護基で保護された単量体を挙げることができる。

【0013】前記付加重合系樹脂を製造するための付加重合は、単量体 (a)、必要に応じて用いる単量体

(b) および反応媒質の種類に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選択し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

【0014】本発明のアルカリ可溶性樹脂は、前記付加重合系樹脂単独でまたは2種以上を混合して使用できる。さらにアルカリ可溶性樹脂には必要に応じて、ノボラック樹脂に代表される、酸性官能基を有する少なくとも1種の単量体とその単量体と縮合可能な単量体とからなる繰り返し単位を有する縮合重合系繰り返し単位を有する縮合重合系樹脂 (以下、「縮合重合系樹脂」という。) を混合して用いることができる。前記縮合重合系樹脂は、例えばノボラック樹脂単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限

(4)

5

りでは、他の縮合重合単位をさらに有することもできる。このような縮合重合系樹脂は、1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の縮合重合系繰り返し単位を形成し得る縮合重合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で縮合重合または共縮合重合することによって製造することができる。

【0015】前記フェノール類としては、例えばo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアルデヒド等を挙げることができる。

【0016】前記アルカリ可溶性樹脂が、炭素-炭素不飽和結合を含有する繰り返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、繰り返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像性が低下する傾向がある。

【0017】アルカリ可溶性樹脂中における、平均の酸性官能基を有する繰り返し単位の含有率は、必要に応じて含有される他の繰り返し単位の種類や混合されるアルカリ可溶性樹脂の種類、組成比、分子量により一概に規定できないが、通常、15~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、レジスト組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは2,000~30,000である。Mwが2,000未満では、製膜性が悪化する傾向があり、Mwが30,000を超えると現像性、解像度等が悪化する傾向がある。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、前記付加重合系樹脂単独で、または組成比、分子量の異なる付加重合系樹脂の2種以上を混合して、さらに必要に応じて縮合重合系樹脂を配合して使用できる。本発明のレジスト組成物において使用されるアルカリ可溶性樹脂としては、特にヒドロキシスチレンの付加重合系樹脂、ヒドロキシスチレンとスチレンとの付加重合系樹脂が好ましい。これらの付加重合系樹脂に用いるヒドロキシスチレンとしては、p-ヒドロキシスチレンが好ましい。

【0018】感放射線性酸発生剤

本発明で用いられる感放射線性酸発生剤は、レジスト被膜の形成後に照射される放射線に感応して酸を発生する

6

化合物であり、このような化合物としては、例えば①スルホン化合物、②スルホン酸エステル化合物等を挙げることができる。より具体的には以下の化合物を挙げることができる。

【0019】①スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えばβ-ケトスルホン、β-スルホニルスルホン、ビススルホニルメタンおよびこれらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。具体的には、フェナシルフェニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0020】②スルホン酸エステル化合物

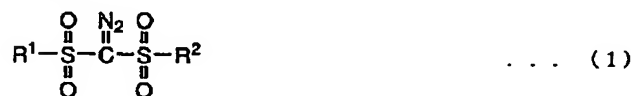
スルホン酸エステル化合物としては、例えばアリキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート、イミドスルホネート等を挙げることができる。具体的には、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げることができる。

【0021】本発明のレジスト組成物において、感放射線性酸発生剤は、前記①スルホン化合物および/または②スルホン酸エステル化合物が好ましく、特に好ましい感放射線性酸発生剤はスルホン化合物において、ビススルホニルジアゾメタン化合物およびスルホン酸エステル化合物において、イミドスルホネートを含有してなる。

【0022】ビススルホニルジアゾメタン化合物は下記式（1）で示される化合物である。

【0023】

【化1】



【0024】ここでR¹およびR²は、置換または非置換のパーハロアルキル基、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のシクロアルキル基、置換または非置換のアルケニル基、置換または非置換のシクロアルケニル基、置換または非置換のアリール基および置換または非置換のアラルキル基から選ばれる有機基である。

【0025】またイミドスルホネート化合物は下記式（2）で示される化合物である。

【0026】

【化2】



(5)

7

【0027】ここでR³は、2価の有機基であり、R⁴は、置換または非置換のパーハロアルキル基、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のシクロアルキル基、置換または非置換のアルケニル基、置換または非置換のシクロアルケニル基、置換または非置換のアリール基および置換または非置換のアラルキル基から選ばれる有機基である。

【0028】前記式(1)および式(2)において、「置換」とは、前記各有機基が、例えばニトロ基、シアノ基、アミノ基、水酸基、ビニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子等)等の置換基を有することを意味する。前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のパーハロアルキル基における、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。このようなパーハロアルキル基としては、例えばトリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、パークロロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基等の炭素数が1～12のパーハロアルキル基を挙げることができる。また前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～12の置換または非置換のアルキル基を挙げることができる。前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のシクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のほか、ノルボルニル基、カンファニル基等のビスシクロアルキル基等の炭素数3～12の置換または非置換のシクロアルキル基を挙げることができる。前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のアルケニル基としては、エチニル基、プロピレニル基、ブチレニル基、ブタジエニル等の炭素数2～12の置換または非置換のアルケニル基を挙げることができる。前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のシクロアルケニル基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3～12の置換または非置換のシクロアルケニル基を挙げることができる。前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、メトキシナフチル基、クロロナフチル基、ヒドロキシナフチル基等の炭素数6～18の置換または非置換のアリール基を挙げることができる。前記式(1)および式(2)において、置換または非置換のアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルプロピル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル

8

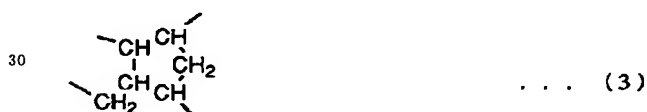
基等の炭素数7～18の置換または非置換のアラルキル基を挙げることができる。

【0029】また前記式(2)において、2価の有機基としては、置換または非置換のアルキレン基、置換または非置換のシクロアルキレン基、置換または非置換のポリシクロアルキレン基、置換または非置換のアルケニレン基、置換または非置換のシクロアルケニレン基、置換または非置換のポリシクロアルケニレン基、置換または非置換のアリーレン基、置換または非置換のアラルキレン基等を挙げることができる。

【0030】前記置換または非置換のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1～12の置換または非置換のアルキレン基を挙げることができる。また前記置換または非置換のシクロアルキレン基としては、シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基の炭素数3～12の置換または非置換のシクロアルキレン基を挙げることができる。前記置換または非置換のポリシクロアルキレン基としては、ノルボルナンやカンファンの様なポリシクロアルカンから2つの水素原子を除いた、炭素数5～18の置換または非置換のポリシクロアルキレン残基を挙げることができる。特に、ポリシクロアルキレン基の特殊な例として、イミドスルホネート基を2つ有することができる4価の有機基、例えばメチルシクロペンタンの2, 3, 5, 1'位の水素原子を除いた化合物下記式(3)を挙げることができる。

【0031】

【化3】



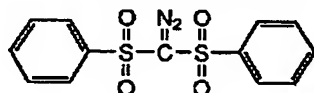
【0032】前記置換または非置換のアルケニレン基としては、エチニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～12の置換または非置換のアルケニレン基を挙げることができる。前記置換または非置換のシクロアルケニレン基としては、シクロブテン、シクロブタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン等のシクロアルケンやシクロアルキルジエンから2つの水素原子を除いた、炭素数3～12の置換または非置換のシクロアルケニレン残基を挙げることができる。前記置換または非置換のポリシクロアルケニレン基としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ボルネンまたはボルナジエンの様なポリシクロアルケンやポリシクロアルキルジエンから2つの水素原子を除いた、炭素数5～18の置換または非置換のポリシクロアルケニレン残基を挙げることができる。前記置換または非置換のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基等の炭素数6～18の置換または非置換のアリーレン基を挙げることができる。前記置換または非置換のアラル

(6)

9

キレン基としては、フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基等の炭素数7～18の置換または非置換のアラルキレン基を挙げることができる。

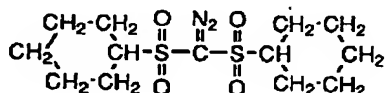
【0033】前記式(1)で示される化合物の具体的な*



... (4)

【0035】

※ ※ 【化5】



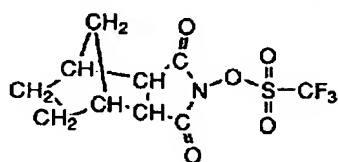
... (5)

【0036】また前記式(2)で示される化合物の具体的な例としては、例えば下記式(6)～式(11)で示される化合物を挙げることができる。

★ 【0037】

【化6】

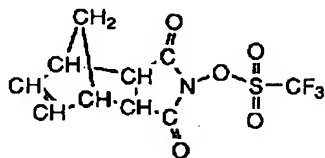
★



... (6)

【0038】

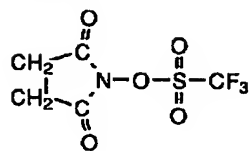
☆ ☆ 【化7】



... (7)

【0039】

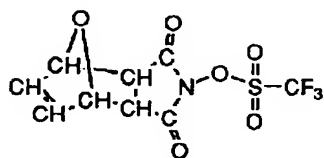
【化8】



... (8)

【0040】

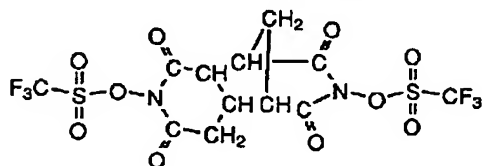
【化9】



... (9)

【0041】

◆ 40 ◆ 【化10】



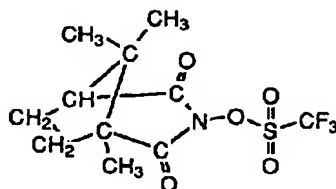
... (10)

【0042】

【化11】

(7)

11



... (11)

12

【0043】本発明のレジスト組成物において前記感放射線性酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また必要に応じて前記感放射線酸発生剤以外の構造を有する感放射線酸発生剤（以下、「酸発生剤（b）」という。）、例えばオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、キノンジアジド化合物等を混合して使用することもできる。この場合、酸発生剤（b）の添加量は、感放射線性酸発生剤の全量に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。レジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂と感放射線性酸発生剤の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、感放射線性酸発生剤が、好ましくは0.01～20重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部である。感放射線性酸発生剤の配合量が、0.01～20重量部の範囲以外では得られるパターン形状が不良になりやすい。

【0044】架橋剤

本発明のレジスト組成物において使用される架橋剤は、酸、例えば放射線の照射により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物である。このような架橋剤としては、例えばアルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基（以下、「架橋性置換基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

【0045】このような架橋性置換基の具体例としては、例えば

（i）ヒドロキシアシル基、アルコキシアシル基、アセトキシアシル基等のヒドロキシアシル基またはその誘導体；

（ii）ホルミル基、カルボキシアシル基等のカルボニル基またはその誘導体；

（iii）ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含氮素基含有置換基；

（iv）グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基等のグリシジル基含有置換基；

（v）ベンジルオキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基等のアリルオキシアシル基、アラキルオキシアシル*

* キル基等の芳香族誘導体；

（vi）ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有置換基を挙げることができる。本発明の架橋剤の架橋性置換基としては、ヒドロキシアシル基、アルコキシアシル基等が好ましく、特にアルコキシメチル基が好ましい。

【0046】前記架橋性置換基を有する架橋剤としては、例えば

（i）メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；

（ii）アルコキシアシル基含有メラミン化合物、アルコキシアシル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアシル基含有ウレア化合物、アルコキシアシル基含有グリコールウリル化合物、アルコキシアシル基含有フェノール化合物等のアルコキシアシル基含有化合物；

（iii）カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；

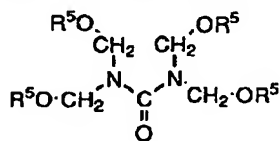
（iv）ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）系エポキシ化合物等のエポキシ化合物を挙げることができる。

【0047】本発明のレジスト組成物において架橋剤は、アルコキシメチル化ウレア化合物が好ましく、アルコキシメチル化ウレア化合物が縮合した樹脂であってもよい。特に好ましい架橋剤としては、下記式（12）で示されるアルコキシメチル化ウレア化合物を挙げることができる。

【0048】

【化12】

... (12)



【0049】ここでR⁵は、炭素数1～4のアルキル基 50 である。

(8)

13

【0050】前記式(12)において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。前記架橋剤は、例えば尿素化合物とホルマリンを縮合反応させてメチロール基を導入した後、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類でエーテル化し、次いで反応液を冷却して析出する化合物またはその樹脂を回収することで得られる。また前記架橋剤は、CYMEL(商品名、三井サイアナミッド製)、ニカラッド(三和ケミカル製)のような市販品としても入手することができる。

【0051】架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した樹脂を使用することができる。その場合の架橋性置換基の導入率は、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%に調節される。架橋性置換基の導入率が5モル%未満では、十分な架橋反応を生起させることが困難となり、残膜率の低下、パターンの膨潤現象や蛇行等を来たしやすくなり、また60モル%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性の低下を招いて、現像性が悪化する傾向がある。

【0052】本発明のレジスト組成物において架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。レジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂と架橋剤の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、架橋剤が、好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～70重量部、特に好ましくは10～50重量部である。架橋剤の配合量が5重量部未満では、架橋反応が不十分で膨潤現象を発生する場合があります、100重量部を超えると、良好なパターンを形成し難くなる傾向がある。

【0053】塩基性化合物

本発明における塩基性化合物は、放射線の照射によって感放射線性酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中での拡散現象を抑制し、放射線の未照射領域での好ましくない化学反応が生じることを制御する目的で、レジスト組成物に添加される化合物である。このような塩基性化合物の使用により、形成されるパターンの形状、マスク寸法に対する寸法忠実性等を改良することができる。

【0054】このような塩基性化合物としては、含窒素塩基性化合物が好適に使用することができる。具体的には、例えばアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロ

14

アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]}、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジイル)等を挙げることができる。

【0055】これらの塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。特に好ましい塩基性化合物としては、トリアルキルアミンを挙げることができ、さらに好ましいトリアルキルアミンとしては、トリ-n-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。塩基性化合物の配合量は、レジスト組成物中のアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01重量部以上、10重量部以下、好ましくは0.01重量部以上、5重量部以下である。塩基性化合物を0.01重量部以下の場合には、プロセス条件によってはパターン形状、寸法忠実性が悪化する場合があります、10重量部を超えると、感度の低下や放射線照射部の現像性が悪化する傾向がある。

【0056】各種添加剤

本発明のレジスト組成物には必要に応じて、溶解抑制剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0057】前記溶解抑制剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性が高すぎる場合に、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対するアルカリ溶解速度を低下させ

(9)

15

て、アルカリ現像時の適切な溶解性を付与するために、レジスト組成物に添加する化合物である。溶解抑制剤は、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等のプロセスにおいて化学的に変化しないものが好ましい。このような溶解抑制剤としては、例えばナフタレン、フェナントレン、アントラセン等の芳香族化合物；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類を挙げることができる。これらの溶解抑制剤は、単独または2種以上混合して使用することができる。溶解抑制剤の配合量は、レジスト組成物に使用するアルカリ可溶性樹脂によって適宜選択することができるが、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0058】前記溶解促進剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性が低すぎる場合に、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対するアルカリ溶解速度を高めて、アルカリ現像時の適切な溶解性を付与するために、レジスト組成物に添加する化合物である。溶解促進剤は、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等のプロセスにおいて化学的に変化しないものが好ましい。このような溶解促進剤としては、例えばベンゼン環2～6程度の低分子量のフェノール化合物を挙げることができる。このようなフェノール化合物の具体例としては、例えばビスフェノール、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等の化合物を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。溶解促進剤の配合量は、レジスト組成物に使用するアルカリ可溶性樹脂によって適宜選択することができるが、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0059】また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、本発明の組成物を用いて得られるレジストの見かけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤の例を挙げると、ケトン類、ベンゼン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル類、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。これらの増感剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、レジスト組成物中のアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0060】前記界面活性剤は、レジスト組成物の塗布性やストリーション、レジストの現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエ

16

ーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートのほか、商品名で、KP341（信越化学工業製）、ポリフロノ、75、No. 95（共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF301、EF303、EF352、（トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（旭硝子製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、レジスト組成物中のアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、界面活性剤の有効成分が2重量部以下である。

【0061】また、さらに染料あるいは顔料を配合することにより、放射線照射部の潜像を可視化させて、放射線照射時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。また他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等が挙げられる。具体的には、ハレーション防止剤としては、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0062】溶剤

本発明のレジスト組成物は、溶剤に溶解してレジスト溶液として使用される。本発明のレジスト組成物に使用される溶剤としては、例えば

(i) エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；

(i i) エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(i i i) ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；

(i v) プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

50

(10)

17

(v) プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

(v i) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(v i i) 乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル、乳酸n-アミル、乳酸イソアミル等の乳酸エステル類；

【0063】(v i i i) ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

(i x) ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-メチル-3-メトキシ酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

(x) トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

(x i) メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

(x i i) N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

(x i i i) γ-ブチロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。

【0064】またこれらの溶剤にさらに必要に応じて、

18

ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、全溶剤の配合量は、レジスト組成物中のアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、20~3,000重量部、好ましくは50~3,000重量部、さらに好ましくは100~2,000重量部である。

【0065】本発明のレジスト組成物の溶液は、例えばレジスト組成物溶液中の全レジスト組成物を合計した固形分濃度5~50重量%の溶液を、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって調製される。本発明のレジスト組成物からレジストパターンを形成する際には、該レジスト組成物の溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、所望のパターンを形成するように該レジスト被膜に放射線を照射する。その際に使用する放射線は、使用する感光性酸発生剤の種類に応じて、i線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。また、放射線量等の放射線照射条件は、レジスト組成物中の各成分の配合割合、添加剤の種類等に応じて、適宜選択される。

【0066】また、本発明のレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、作業雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。さらに本発明においては、レジスト被膜の見かけの感度を向上させるために、放射線の照射後に焼成を行うことが好ましい。その加熱条件は、レジスト組成物の各成分の配合割合、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。

【0067】次いで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8

(11)

19

ージアザピシクロー〔5. 4. 0〕ー7ーウンデセン、1, 5ージアザピシクロー〔4. 3. 0〕ー5ーノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤および界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0068】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例中、各種の特性は、次のようにして評価した。

【0069】Mw

東ソー(株)製GPCカラム(G2000H_{XL} 2本、G3000H_{XL} 1本、G4000H_{XL} 1本)を用い、流量1. 0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミューションクロマトグラフ法により測定した。

最適露光量

レジスト被膜を形成した後、キャノン製KrFエキシマレーザー(248nm)照射装置FPA4500により、パターンマスクを介して放射線を照射し、100℃で90秒間の放射線照射後の焼成を行った。次いで2. 38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液にて現像し、水でリンスし、乾燥してレジストパターンを形成した。この時、0. 4μmのラインアンドスペースパターン(1L1S)が設計通りにパターン形成できる放射線照射量を最適露光量とした。単位はmJ/cm²で示した。

解像度

最適露光量で放射線照射したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を測定し解像度とした。

残膜率

テンコール社製αステップにて最適露光量で放射線照射したときに得られたレジストパターンの膜厚を現像前のレジスト被膜の膜厚で割り、この値を%で表示した。

テーパ角

現像後のレジストパターンを有する基板を切断し、電子顕微鏡により基板とパターン側面内側がなす角度を測定し、テーパ角として求めた。テーパ角は90度の時が最良とし、90度を超えるものを不良とした。

【0070】合成例1

p-tert-ブトキシスチレン123g(0. 7mol)、スチレン31. 2g(0. 3mol)、アゾビスイソブチロニトリル8. 2g(0. 05mol)およびドデシルメルカプタン1. 76g(0. 0087mol)をジオキサン

20

200mlに溶解し、内温を75℃に保ちながら窒素雰囲気下で10時間反応させた。反応後、再沈処理を行い未反応モノマーを除去し、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン-スチレン)共重合樹脂を得た。引き続き、この樹脂を酸により加水分解し、Mwが7, 500のポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)共重合樹脂80gを得た。NMRで共重合比を求めたところ、p-ヒドロキシスチレン:スチレン=70:30(モル比)であった。この樹脂を樹脂(A1)とする。

10 【0071】合成例2

p-tert-ブトキシスチレン176g(1. 0mol)、アゾビスイソブチロニトリル8. 2g(0. 05mol)およびドデシルメルカプタン1. 76g(0. 0087mol)をジオキサン200mlに溶解し、内温を75℃に保ちながら窒素雰囲気下で10時間反応させた。反応後、再沈処理を行い未反応モノマーを除去し、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン)樹脂を得た。引き続き、この樹脂を酸により加水分解し、Mwが9, 000のポリ(p-ヒドロキシスチレン)樹脂72gを得た。この樹脂を樹脂(A2)とする。

【0072】実施例1～14および比較例1～4

表1に示されるアルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、架橋剤、塩基性化合物および溶剤を混合、溶解し、0. 2μmのフィルターで精密濾過することにより異物を除去して、レジスト組成物の溶液を得た。得られたレジスト組成物の溶液を、4インチのシリコンウェハー上に回転塗布した後に、110℃で2分間焼成を行い、形成された膜厚1μmのレジスト被膜にマスクを介してKrFエキシマレーザー(波長248nm)を照射した。その後100℃で90秒間放射線照射後の焼成を行った。次いで現像液で60秒間、23℃にてパドル法による現像を行い、引き続き水で30秒間リンスすることにより、レジストパターンを形成した。得られた結果を表1に示した。

【0073】表1および表2の感放射線性酸発生剤、架橋剤および溶剤は次のとおりである。

感放射線性酸発生剤

- (B1) : 前記式(6)で示される化合物
(B2) : 前記式(7)で示される化合物
(B3) : 前記式(8)で示される化合物
(B4) : 前記式(9)で示される化合物
(B5) : 前記式(10)で示される化合物
(B6) : 前記式(11)で示される化合物
(B7) : 前記式(4)で示される化合物
(B8) : 前記式(5)で示される化合物
(B9) : トリフェニルスルホニウムトリフルオロメチルスルホネート

架橋剤

- (C1) : テトラメトキシメチロールウレア
(MX290 三和ケミカル製)

(12)

21

(C2) : ヘキサメトキシメチロールメラミン
(CYMEL 300 三井サイアナミッド製)

塩基性化合物

(D1) : トリーn-ブチルアミン

溶剤

22

* (E1) : 乳酸エチル (2-ヒドロキシプロピオン酸エチル)

(E2) : 3-メトキシプロピオン酸メチル
[0074]

* [表1]

表1

	アルカリ可溶性樹脂		感放射線性酸発生剤		架橋剤		塩基性化合物		溶剤		最適露光量 mJ/cm ²	解像度 μm	残膜率 %	テーパー角 度
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例1	A1	100	B1	7.5	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.28	95	88
2	A1	100	B1	10	C1	30	D1	1.4	E1	425	35	0.28	95	89
3	A1	100	B1	10	C1	30	D1	1.4	E2	400	40	0.28	95	88
4	A1	100	B1	7.5	C1	25	D1	1.0	E1	425	40	0.28	95	87
5	A2	100	B1	10	C1	30	D1	1.4	E1	425	40	0.28	95	88
6	A1	100	B2	10	C1	30	D1	1.2	E1	425	50	0.28	95	88
7	A2	100	B2	10	C1	30	D1	1.2	E1	425	45	0.28	95	88
8	A1	100	B3	7.5	C1	30	D1	0.7	E2	425	40	0.30	95	87
9	A1	100	B4	7.5	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.30	95	87
10	A1	100	B5	4.0	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.30	95	87
11	A1	100	B6	7.5	C1	30	D1	1.0	E1	425	40	0.30	95	87
12	A1	100	B7	1.5	C1	30	D1	0.1	E1	425	35	0.28	95	86

[0075]

※30※ [表2]

表1 (続き)

	アルカリ可溶性樹脂		感放射線性酸発生剤		架橋剤		塩基性化合物		溶剤		最適露光量 mJ/cm ²	解像度 μm	残膜率 %	テーパー角 度
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
13	A1	100	B8	10	C1	30	D1	1.0	E1	425	45	0.28	95	88
14	A1	100	B8	10	C1	25	D1	1.0	E1	425	40	0.28	95	89
比較例1	A1	100	B9	1.5	C1	30	D1	0.2	E1	425	40	0.45	85	80
2	A1	100	B9	4.0	C1	30	D1	0.4	E1	425	40	0.35	95	100
3	A1	100	B1	7.5	C1	30	--	---	E1	425	40	0.50	95	85
4	A1	100	B1	7.5	C2	30	D1	1.0	E1	425	40	0.40	95	100

[0076]

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、レジスト被膜の放射線照射量に対する許容幅が大きく、高解像度で矩形のパターンを形成することができ、感度、現像性、解像度等に優れた化学増幅型ネガ型レジストとし

て好適である。特に、本発明の感放射線性樹脂組成物は現像時のレジストパターンのサイドエッチング現象および蛇行を効果的に抑制でき、i線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線等の放射線のいずれにも、さらにシンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線

(13)

23

といった遠紫外線以下の波長の放射線照射にも対応でき、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デ

24

バイス製造用の感放射線性樹脂組成物として好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.